

SÉRIE A, n° 271
N° D'ORDRE : 295

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

Louise LECOQ

Licenciée ès sciences

1^{er} THÈSE. — Contribution à l'étude des propriétés de certaines classes de dérivés benzéniques.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 12 juillet 1933, devant la Commission d'examen

Président : M. BLAISE.

Examineurs : { M. GUICHARD.
M^{me} RAMART-LUCAS.

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1933

SÉRIE A, n° 271
N° D'ORDRE : 295

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR

Louise LECOCQ

Licenciée ès sciences

1^{er} THÈSE. — Contribution à l'étude des propriétés de certaines classes de dérivés benzéniques.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 12 juillet 1933, devant la Commission d'examen

Président : M. BLAISE.

Examineurs : { M. GUICHARD.
M^{me} RAMART-LUCAS.

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUBE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1933

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.
Doyen honoraire M. MOLLIARD.

*Professeurs
honoraires*

H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
EMILE PICARD.
RÉMY PERRIER.
LÉON BRILLOUIN.
A. DEREIMS.

Professeurs ...

E. GOURSAT Analyse supérieure et algèbre supérieure.
P. JANET Electrotechnique générale.
F. WALLERANT Minéralogie.
P. PAINLEVÉ Mécanique analytique et mécanique céleste.
Gabriel BERTRAND Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY Zoologie (Evolution des êtres organisés).
G. URBAIN Chimie générale.
Emile BOREL Calcul des probabilités et Physique mathém.
L. MARCHIS Aviation.
Jean PERRIN Chimie physique.
H. ABRAHAM Physique.
E. CARTAN Géométrie supérieure.
M. MOLLIARD Physiologie végétale.
L. LAPICQUE Physiologie générale.
E. VESSIOT Théorie des fonctions et théorie des transformat.
A. COTTON Physique.
J. DRACH Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY Physique.
Charles PEREZ Zoologie.
Léon BERTRAND Géologie structurale et géologie appliquée.
P.-A. DANGEARD Botanique.
R. LESPIEAU Théories chimiques.
Paul MONTEL Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT Anatomie et histologie comparées.
E. RABAUD Biologie expérimentale.
O. DUBOSCQ Biologie maritime.
P. PORTIER Physiologie comparée.
E. BLAISE Chimie organique.
G. JULIA Calcul différentiel et calcul intégral.
L. LUTAUD Géographie physique et géologie dynamique.
Eugène BLOCH Physique théorique et physique céleste.
Henri VILLAT Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB Géologie.
P. PASCAL Chimie minérale.
V. AUGER Chimie appliquée.
H. BÉNARD Mécanique expérimentale des fluides.
E. ESCLANGON Astronomie.
L. BLARINGHEM Botanique.
C. MAUGUIN Minéralogie.
A. DENJOY Mathématiques générales.
A. DUFOUR Physique (P. C. N.).
A. GUILLIERMOND Botanique (P. C. N.).
H. BÉGHIN Mécanique physique et expérimentale.
De BROGLIE Théories physiques.
G. RIBAUD Hautes températures.

E. PÉCHARD Chimie (Enst P. C. N.).
A. GUILLET Physique.
M. GUICHARD Chimie minérale.
A. MICHEL-LÉVY Pétrographie.
G. BRUHAT Physique.
E. DARMOIS Physique.
A. DEBIERNE Radioactivité.
L. DUNOYER Optique appliquée.
M. JAVILLIER Chimie biologique.
L. JOLEAUD Paléontologie.
H. MOUTON Chimie physique.
F. PICARD Zoologie (Evol. des êtres organisés).
ROBERT-LÉVY Zoologie.
M. FRÉCHET Calcul des Probabil. et Physiques mathémat.
FOCH Méc. expér. des fluides.

PAUTHENIER Physique (P. C. N.).
M^{me} RAMART-LUCAS Chimie organique.
CRÉTIEN Optique appliquée.
FREUNDLER Chimie (P. C. N.).
P. JOB Chimie générale.
LABROUSTE Physique du Globe.
PRENANT Zoologie.
VILLEY Méc. physique et expérimentale.
BOHN Zoologie (P. C. N.).
COMBES Sciences nat. (P. C. N.).
GARNIER Mécanique rationnelle.
PÉRES Mécanique des fluides.
HACKSPILL Chimie (P. C. N.).
LAUGIER Physiologie générale.
TOUSSAINT Techn. Aéronautique.
M. CURIE Physique (P. C. N.).

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire... D. TOMBECK.



A MADAME RAMART-LUCAS

Professeur à la Sorbonne

*Hommage de ma respectueuse et
profonde gratitude.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MES PARENTS

Contribution à l'étude des propriétés de certaines classes de dérivés benzéniques

INTRODUCTION

Bien que l'existence de relations entre la structure, le comportement chimique et l'absorption dans l'ultra-violet des molécules organiques ait été depuis longtemps comprise, peu de travaux sont connus qui ont eu pour objet l'étude comparée de la réactivité chimique de ces molécules et de leur couleur.

A notre connaissance, le seul énoncé précis concernant cette relation est le suivant : « Lorsque, dans diverses molécules, par ailleurs absolument quelconques, un chromophore introduit la même couleur, cela signifie qu'il a même état intérieur, donc même réactivité chimique vis-à-vis d'un groupe B, porté par une molécule voisine, ce qui se vérifiera par des mesures d'énergie de réaction et de vitesse de réaction. Il faudra examiner le cas où le reste de la molécule, s'enroulant autour de ce chromophore, vient gêner l'approche du groupe B et modifier les vitesses de réactions (1). »

Cette règle se vérifie particulièrement bien en ce qui

(1) M^{me} Ramart-Lucas, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e sér., t. 51, p. 289 (1932).

concerne les séries homologues A. $(\text{CH}^2)^n \cdot \text{CH}^3$. (acides, éthers, amides, amines, nitriles). L'expérience montre en effet que, dans une telle série où, à partir du terme pour lequel n est égal à 2, tous les homologues ont même couleur, ils ont aussi même vitesse de réaction, tout au moins jusqu'au terme en C^{14} ou C^{15} (les termes supérieurs n'ont pas été étudiés de ce point de vue).

Pour ce qui regarde les énergies de réaction, une démonstration expérimentale a été faite par M. Calvet sur les amides. Ce savant a constaté que la butyramide, la pentanamide, l'hexanamide ont des chaleurs de saponification par les alcalis et d'hydrolyse par les acides, très voisines.

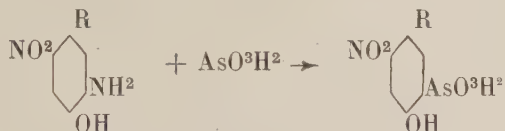
On peut également concevoir que, dans le cas où une molécule à longue chaîne vient s'enrouler sur elle-même, il en résulte une diminution dans les vitesses de réaction (les énergies de réaction doivent rester les mêmes).

Si, en effet, par suite de cet enroulement, un groupe A présent dans la molécule est protégé contre l'approche des molécules voisines, les probabilités de rencontre, et par suite les vitesses de réaction, sont diminuées (véritable empêchement stérique).

C'était à ce phénomène que semblait devoir être attribuée la diminution dans les rendements obtenus par M. Baranger (1) en ce qui concerne la condensation de l'acide arsénique AsO^3H^2 avec les 2 amino 5 nitro-

(1) Thèse Paris, 1931.

phénols substitués en 4 dans lesquels le substituant est C^3H^7 ou C^4H^9 ; les rendements qui étaient de 40 % avec CH^3 , 38 % avec C^2H^5 , étaient nuls avec C^3H^7 et C^4H^9 .



On ne peut en effet supposer que l'état interne de ce corps varie d'une façon continue à mesure que la chaîne s'allonge, puisque tous les homologues du toluène répondant à la formule $CH^3(CH^2)^n C^6H^5$ ont même absorption. En sorte que l'inertie de la molécule vis-à-vis de l'acide arsénique, attribuable à la présence du radical propyle ou butyle dans les aminonitrophénols substitués, observée par M. Baranger ne pouvait provenir que d'un empêchement stérique par enroulement de la molécule, à moins toutefois de supposer que les substances employées par cet auteur contenaient une impureté capable de diminuer les vitesses de réaction.

A la demande de M^{me} Ramart, nous avons entrepris l'étude de la réactivité chimique des alcoylbenzènes et de leurs dérivés en comparant, d'une part les rendements obtenus en condensant quelques alcoylbenzènes $CH^3.(CH^2)^n.C^6H^5$ avec le chlorométhyl-oxy-éthyle en présence de tétrachlorure de carbone [d'après les indications de M. Sommelet] (1) et d'autre part certaines vitesses de réaction des nitriles $CH^3.(CH^2)^n.C^6H^4.CH^2.CN$,

(1) C. R. 157, p. 1443 (1913). ; C. R. 180, p. 1349 (1925).

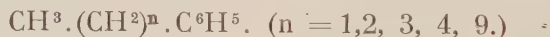
des amides $\text{CH}^3.(\text{CH}^2)^n.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CH}^2.\text{CONH}^2$. et des acides $\text{CH}^3.(\text{CH}^2)^n.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CH}^2.\text{COOH}$.

Il était à prévoir, étant donné que tous les carbures $\text{CH}^3.(\text{CH}^2)^n.\text{C}^6\text{H}^5$ ont même absorption, que si aucun empêchement stérique provenant de l'enroulement des molécules ne venait modifier leur réactivité, ils auraient aussi même comportement chimique. Le même raisonnement s'applique aux dérivés de ces carbures (chlorures, cyanures, etc.). En sorte que le comportement chimique des dérivés du benzène doit être différent de celui des dérivés d'un alcoybenzène, ces deux corps ayant des absorptions différentes; mais, par la suite, tous les carbures



doivent se conduire de façon sensiblement pareille.

Nous avons d'abord préparé à l'état aussi pur que possible quelques carbures



Disons tout de suite que nous avons rencontré de très sérieuses difficultés pour préparer les homologues de l'éthylbenzène à l'état optiquement pur. Nous ne pouvions songer à préparer ces carbures par réduction des cétones correspondantes, comme cela a été préconisé par Clemmensen (1), car ces cétones sont très absorbantes et il en suffit d'une trace pour modifier les spectres des carbures. Comme ces produits sont

(1) *Ber. dtsch. chim. ges.*, t. 46, p. 1837-1843.

liquides à la température ordinaire, leur séparation est difficile.

Nous nous sommes adressées à la méthode de Friedel et Craft qui consiste, comme on sait, à faire agir un halogénure d'alcoyle RX sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium.

Nous avons constaté que, à côté du carbure saturé, il se forme en quantité appréciable du carbure éthylénique $CH^3.(CH^2)^{n-2}.CH = CH.C^6H^5$.

Comme la présence de ces carbures éthyléniques non seulement empêche d'étudier l'absorption des alcoylbenzènes, mais encore peut influencer sur les vitesses de réaction, nous avons tenté de les réduire par l'hydrogène en présence de platine. Nous avons constaté que, surtout en ce qui regarde le nonylbenzène, cette réduction se fait mal et il nous a été impossible d'obtenir le propyl, le butyl et le nonylbenzène optiquement purs. Le fait est particulièrement frappant avec le nonylbenzène pour lequel nous n'avons obtenu aucun changement en l'hydrogénant à plusieurs reprises.

Afin d'obtenir les chlorures $CH^3.(CH^2)^n.C^6H^4.CH^2Cl$, nous avons condensé ces carbures avec le chlorométhyl-oxy-éthyle en présence de tétrachlorure d'étain et nous avons noté les rendements obtenus dans chaque cas en nous plaçant rigoureusement dans les mêmes conditions. La quantité de chlorure obtenue diffère sensiblement quand on passe du benzène (environ 10 %) au toluène (30 %), mais est pratiquement la même pour les homologues (30 à 35 %). Il ne semble donc pas que l'allongement de la chaîne ait une influence sur cette réaction.

Nous avons ensuite préparé les nitriles $\text{CH}^3.(\text{CH}^2)^n.$
 $\text{C}^6\text{H}^4.\text{CH}^2.\text{CN}$ en traitant les chlorures précédents par le cyanure de potassium.

Après avoir purifié chacun des nitriles obtenus, nous en avons transformé une partie en amide et une autre partie en acide. Nous avons ensuite mesuré les vitesses de saponification des nitriles, des amides et les vitesses d'éthérification de quelques acides.

Sauf en ce qui regarde les premiers termes ($\text{R.} = \text{H}, \text{CH}^3.$) les nitriles $\text{R.C}^6\text{H}^4.\text{CH}^2.\text{CN}$, les amides $\text{R.C}^6\text{H}^4.\text{CH}^2.\text{CONH}^2.$, les acides $\text{R.C}^6\text{H}^4.\text{CH}^2.\text{COOH}$ n'avaient pas encore été signalés.

Au cours de cette étude, nous avons pu constater qu'il existe une différence de réactivité entre les dérivés benzéniques (chlorures, nitriles, amides, acides) et les dérivés paraalcoylbenzéniques correspondants. Les vitesses de réaction des dérivés paraalcoylbenzéniques sont identiques, aux erreurs d'expérience près, pour un même groupe fonctionnel quel que soit le groupe alcoyle.

Bien que l'absorption de la plupart des produits étudiés ait été déterminée, nous ne mentionnerons qu'une partie des mesures faites.

La connaissance des relations qui existent entre la structure des molécules et leur couleur nous a en effet permis d'établir que, en dehors du toluène et de l'éthylbenzène, tous les carbures qui nous ont servi à préparer les nitriles, amides, acides, étaient souillés par de petites quantités de carbures possédant le groupe

$C^6H^5.CH=CH$, et qui par suite sont très absorbants.

En sorte que toutes les substances préparées à partir de ces carbures⁵ étaient elles-mêmes souillées de dérivés non saturés, aisément décelables par des mesures d'absorption et impossibles à éliminer par distillation fractionnée. Par suite, sauf dans le cas où les produits considérés sont solides et peuvent être purifiés par des cristallisations répétées, les mesures d'absorption n'ont pu nous permettre de déterminer le spectre des substances pures.

D'autre part, les chlorures, nitriles, amides, acides, pouvaient contenir, à côté du dérivé paraalcoylé un peu de dérivé orthoalcoylé également impossible à séparer lorsque ces substances sont liquides. En effet, l'action du chlorométhyl-oxy-éthyle sur les carbures $R.C^6H^5$, donne à côté du paraalcoylchlorure de benzyle $R.C^6H^4.CH^2.Cl$ un peu de l'isomère ortho.

* * *

Les mesures d'absorption ont été effectuées au moyen du spectographe de Zeiss.

La source du rayonnement ultra-violet est constituée par une lampe Challonge à hydrogène alimentée par le secteur (110 volts, après transformation 2.000 volts). Les rayons traversent deux cuves situées l'une au-dessus de l'autre et contenant respectivement le solvant et la solution. L'intensité de la lumière qui traverse le solvant peut être affaiblie dans un rapport connu à

l'aide d'un secteur tournant. L'ensemble des deux cuves est suivi d'un prisme de Hüfner qui permet de photographier en même temps le solvant et la solution.

Nous avons mesuré le coefficient d'absorption moléculaire ϵ , défini par la relation :

$$I = I_0 10^{-\epsilon c d}$$

formule dans laquelle I_0 représente l'intensité de la lumière qui pénètre dans la solution, I celle de la lumière à la sortie de la solution, d l'épaisseur du liquide traversé, c la concentration moléculaire de la solution. Lorsque pour une raie déterminée il y a égalité de noircissement, pour la photographie du solvant et celle de la solution, le rapport $\frac{I_0}{I}$ est égal au rapport $\frac{2\pi}{\alpha}$, α étant l'angle d'ouverture du secteur tournant.

Nous avons représenté les résultats de ces mesures par des courbes tracées en portant en ordonnées les logarithmes du coefficient d'absorption et en abscisses les longueurs d'onde et les fréquences.

* * *

Le présent travail sera divisé de la façon suivante :

I. — *Synthèse et purification des substances étudiées.*

A. Carbures.

B. Chlorures.

C. Nitriles.

D. Amides.

E. Acides.

II. — *Vitesses de réaction.*

A. Saponification des nitriles.

B. Saponification des amides.

C. Ethérification des acides.

III. — *Etude du cyanure de benzyle.*

* * *

Ce travail a été exécuté au Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences sous la direction de M^{me} Ramart-Lucas, professeur à la Faculté. Je me fais un devoir de lui exprimer toute ma profonde reconnaissance pour l'aide bienveillante et les conseils précieux qu'elle n'a cessé de me prodiguer.

Que M. Salmon Legagneur, assistant à la Faculté, MM. Grunfeld et Hoch, ainsi que tous mes camarades, trouvent ici l'expression de mes sentiments obligés.

CHAPITRE PREMIER

**SYNTHÈSE ET PURIFICATION
DES SUBSTANCES ÉTUDIÉES**

A. — **Carbures R.C⁶H⁵.**
(R = C²H⁵, C³H⁷, C⁴H⁹, C⁹H¹⁹.)

J'ai tenté de préparer à l'état optiquement pur quelques carbures de la série CH³.(CH²)ⁿ.C⁶H⁵. Ne pouvant songer à préparer ces substances, qui sont liquides et qui par suite ne peuvent être purifiées que par distillation, au moyen de matières premières absorbantes, je me suis adressée pour les obtenir à la méthode de Friedel et Craft. Rappelons que, parmi toutes les méthodes de synthèse employées par M^{me} Ramart et M. Hoch, c'est la seule qui ait permis d'obtenir du dibenzyle exempt de stilbène (par action du bromure de phényléthyle sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium).

Pourtant, par cette méthode je n'ai pu obtenir aucun carbure à l'état pur. Les mesures d'absorption ont révélé que chacun d'eux, et particulièrement le nonylbenzène, contient un peu de carbure éthylénique dérivé du styrolène : C⁶H⁵.CH = CH.R.

J'ai tracé dans la figure I les courbes d'absorption de

l'éthyl-benzène (courbe 1), celle du propylbenzène (courbe 2) et celle du butylbenzène (courbe 3).

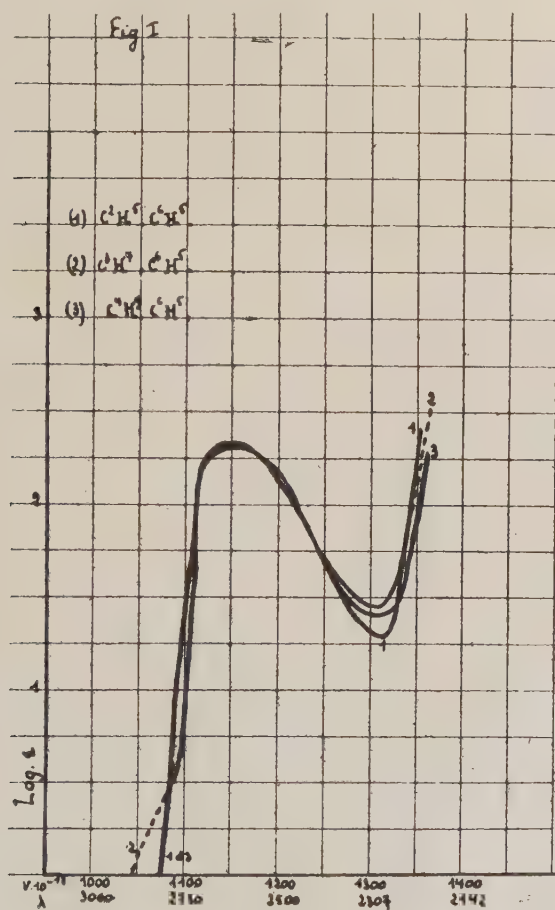


FIG. 1.

La différence d'absorption entre ces deux carbures ne peut être attribuée à l'allongement de la chaîne. Il a été montré en effet, d'une part que dans une série : $A.(CH_2)^n.CH_3$, à partir du troisième terme tous les

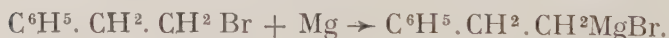
homologues ont même absorption et d'autre part que le phénylbutanol $C^6H^5.(CH^2)^3.CH^2OH$ a exactement la même couleur que l'éthylbenzène (le groupe CH^2OH n'est pas chromophore dans cette région du spectre).

Ajoutons que la présence, dans l'échantillon de butylbenzène étudié, de petites bandes fines (non représentées sur la figure) identiques à celles que possède le styrolène, ne laisse aucun doute sur la nature de l'impureté qui le souille.

ETHYLBENZÈNE. $CH^3.CH^2.C^6H^5$.

Il a été en partie fourni par MM. de Laire et Delange, en partie préparé au laboratoire.

Pour obtenir un échantillon très pur de ce carbure, j'ai tout d'abord transformé l'alcool phényléthyle $C^6H^5.CH^2.CH^2OH$. en bromure de phényléthyle $C^6H^5.CH^2.CH^2Br$. en le traitant par le tribromure de phosphore (deux molécules de PBr^3 pour trois molécules d'alcool). Le bromure ainsi obtenu fut ensuite transformé en complexe magnésien correspondant, lequel décomposé par l'eau a donné l'éthylbenzène :



Les mesures d'absorption ont montré que l'éthylbenzène de MM. de Laire et Delange est identique à l'éthylbenzène ainsi préparé.

PROPYLBENZÈNE. $\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{C}^6\text{H}^5$.

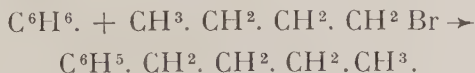
Il a été obtenu par la méthode de Friedel et Craft. J'ai fait agir une molécule de chlorure ou bromure de propyle (j'ai effectué la réaction avec l'un et l'autre de ces halogénures et j'ai obtenu de meilleurs résultats avec le bromure) sur six fois la quantité théorique de benzène, en présence d'un quart de molécule de chlorure d'aluminium, en chauffant légèrement.



Après avoir chauffé le mélange au bain de sable jusqu'à cessation de dégagement d'hydracide, on verse sur de la glace acidulée par HCl, on épuise la solution aqueuse à l'éther, lave à l'eau et au carbonate de sodium, sèche sur sulfate de sodium et distille (le propylbenzène obtenu est souillé de traces de $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH} = \text{CH}.\text{CH}^3$).

BUTYLBENZÈNE $\text{CH}^3.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{C}^6\text{H}^5$.

Il a été obtenu de la même façon que le propylbenzène à partir de bromure ou de chlorure de butyle (de préférence de bromure). Il contient comme impureté un peu de $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH} = \text{CH}.\text{CH}^2.\text{CH}^3$.



NONYLBENZÈNE $\text{CH}^3.(\text{CH}^2)^8.\text{C}^6\text{H}^5$.

Ce carbure a déjà été préparé par MM. Sabatier et Mailhe (1) par hydrogénation de la phényloctylcétone

(1) G. R. 158, p. 834 (1914).

sur nickel à 300°. Nous ne disposons pas au laboratoire du matériel nécessaire aux opérations catalytiques à haute température, et surtout je pouvais craindre d'avoir un mélange contenant, soit de la cétone n'ayant pas réagi, soit un produit de réduction du noyau, qu'il eût été impossible de fractionner, ces corps ne cristallisant pas.

Je suis partie de l'alcool nonylique et j'ai tenté de préparer le chlorure de nonyle. J'ai employé différents procédés mais par les uns comme par les autres, la préparation est rendue très difficile du fait que le chlorure et l'alcool ne cristallisent pas et ont des points d'ébullition très voisins, par conséquent ne peuvent être aisément séparés.

J'ai essayé de préparer le chlorure par action du pentachlorure de phosphore sur l'alcool : on obtient un mélange d'alcool, de chlorure et de nonène. Avec le chlorure de thionyle le rendement est très faible ; il se forme vraisemblablement du sulfite qui se décompose à la distillation. C'est par le trichlorure de phosphore (deux molécules de PCl_3 pour trois molécules d'alcool) qu'on arrive au meilleur résultat. On obtient 50 % d'un produit qui distille entre 198° et 205° et qui est constitué par un mélange d'alcool et de chlorure.

C'est sur ce produit que j'ai, par la méthode de Friedel et Craft, préparé le nonylbenzène. J'ai obtenu avec 35 % de rendement un carbure qui distille à la température du nonylbenzène et qui décolore le brome en solution chloroformique, propriété des carbures non saturés.

Malgré tous les essais, je n'ai pu obtenir un carbure exempt de composé non saturé. Après hydrogénation ou oxydation, le carbure présente toujours, dans son spectre, des bandes de carbure éthylénique. L'hydrogénation, par l'hydrogène en présence d'oxyde de platine, faite à plusieurs reprises, n'a pas modifié le spectre du produit. De même les essais pour oxyder la double liaison par l'acide chromique ou le permanganate n'ont eu aucun succès ; le produit oxydé passe dans les mêmes limites de température que le produit initial et décolore encore le brome en solution chloroformique. Ne pouvant obtenir le nonylbenzène suffisamment pur, j'ai abandonné l'idée de préparer le cyanure.

Il semble que la quantité de carbure non saturé qui se forme dans l'action des halogénures d'alcoyle sur le benzène est d'autant plus élevée que le poids moléculaire de l'halogénure est plus grand.

B.— Chlorures. $R.C^6H^4.CH^2Cl$.

($R = H, CH^3, C^2H^5, C^3H^7, C^4H^9$).

En vue, d'une part de préparer ces chlorures qui devaient me servir de matière première pour obtenir les nitriles $Ar.CH^2.CN.$, et d'autre part de comparer la réactivité du benzène et des alcoylbenzènes, j'ai utilisé la méthode de M. Sommelet (1), qui consiste à faire réagir du chlorométhyl-oxy-éthyle sur le carbure au sein du tétrachlorure de carbone, avec du tétrachlorure d'étain

(1) *Loc. cit.*

comme catalyseur. Dans le cas du benzène, le schéma suivant résume la réaction :



L'appareil se compose d'un ballon à trois tubulures muni d'un agitateur et d'une ampoule à brome. On introduit dans le ballon un mélange de carbure, de tétrachlorure de carbone et de chloro-méthyl-oxy-éthyle et l'on verse goutte à goutte dans le mélange le tétrachlorure d'étain ; pendant la durée de l'opération, on agite le mélange et on maintient la température au-dessous de 0°.

Les proportions employées sont : une molécule de $\text{ClCH}^2\text{OC}^2\text{H}^5$ pour une molécule de carbure et un quart de molécule de tétrachlorure d'étain. Après l'introduction de SnCl^4 on agite encore pendant une demi-heure, puis on verse le mélange sur de la glace, décante, lave avec HCl et à l'eau, sèche sur SO^4Na^2 et distille.

Le chlorométhyl-oxy-éthyle est préparé à partir d'un mélange de trioxyméthylène et d'alcool absolu, dans lequel on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec ; l'opération doit être faite à l'abri de l'humidité en présence de chlorure de calcium. Le chlorométhyl-oxy-éthyle est conservé sur du chlorure de calcium.

La condensation de l'éther-oxyde chloré qui se fait relativement bien avec les dérivés paraalcoylés du benzène ne s'effectue pas aussi facilement avec le benzène lui-même. Le chlorure de benzyle n'est obtenu de cette manière qu'avec un rendement d'environ 10 %.

Le chlorure de paraméthylbenzyle se fait à raison de 30 % environ du rendement théorique et les chlorures suivants, paraéthyl, parapropyl, parabutylbenzyle à raison de 35 %. Cette même opération faite sur le 1, 3, 5 triméthylbenzène par M. Sordes a donné le chlorure de 1, 3, 5 triméthylbenzyle avec 70 % de rendement.

On récupère une partie du carbure initial et il se forme en outre des produits secondaires tels que des dérivés dichlorés, des diarylméthanés (tolyl, éthylphényl) et des dérivés chlorés des diarylméthanés.

Dans le cas de la préparation du chlorure de paraéthylbenzyle nous avons obtenu, comme produit secondaire, un liquide bouillant à 180° sous 16 mm. L'analyse a montré que c'était le para-di-éthylphényl-méthane :

Substance : 0 gr. 1600 ; CO² : 0 gr. 5338 ; H²O : 0 gr. 1287.

Calculé pour C¹⁷H²⁰. ; C % : 91,00 ; H % : 9,00.

Trouvé : C % : 90,98 ; H % : 9,04.

L'inconvénient de cette méthode réside en ce qu'on n'obtient pas uniquement du chlorure paraalcoylbenzénique, mais également une faible quantité de dérivé orthoalcoylbenzénique dont on ne peut arriver à se débarrasser. C'est ce dérivé ortho qui dans le cours des opérations constitue une gêne continue.

Ces chlorures sont des liquides incolores, caustiques et à odeur piquante. Ils ont tous été préparés par M. Sommelet.

C⁶H⁵.CH²Cl. Ebul. 175° sous la pression atmosphérique.

$\text{CH}^3.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CH}^2\text{Cl}$. Ebul. 192° sous la pression atmosphérique.

$\text{C}^2\text{H}^5.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CH}^2\text{Cl}$. Ebul. 104° sous 21 mm.

$\text{C}^3\text{H}^7.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CH}^2\text{Cl}$. Ebul. 115° sous 15 mm.

$\text{C}^4\text{H}^9.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CH}^2\text{Cl}$. Ebul. 120° sous 15 mm.

C. — Nitriles. R. $\text{C}^6\text{H}^4.\text{CH}^2.\text{CN}$.

(R = H, CH^3 , C^2H^5 , C^3H^7 , C^4H^9 .)

Sauf les premiers termes, le phényl et le tolyl-acétonitrile, aucun de ces nitriles n'avait à notre connaissance encore été signalé. Ils ont tous été obtenus à partir des chlorures précédents que l'on a traités par le cyanure de potassium en solution hydroalcoolique. On dissout dans l'eau deux molécules de cyanure de potassium pour une molécule de chlorure et on ajoute le chlorure, puis de l'alcool jusqu'à ce que la solution soit homogène. On chauffe le mélange dans un ballon pendant cinq heures. On verse ensuite le produit de la réaction dans l'eau, chasse l'alcool, épuise à l'éther, lave à l'eau, sèche et distille. Les rendements sont d'environ 80 % pour le cyanure de benzyle et de 75 % pour ses homologues.

Ce sont tous des liquides incolores, à odeur écœurante. Ils sont toujours souillés, comme les chlorures qui ont servi à les préparer, d'un peu de dérivé ortho.

Nous avons mesuré l'absorption de ces divers nitriles, mais ils ne nous ont pas donné les spectres correspondant à des substances pures.

PHÉNYLACÉTONITRILE. $C^6H^5.CH^2.CN$. Ebul. 108°
sous 15 mm.

PARA-MÉTHYLPHÉNYLACÉTONITRILE. $CH^3.C^6H^4.CH^2.CN$.
Eb. 131° sous 20 mm.

PARA-ÉTHYLPHÉNYLACÉTONITRILE. $C^2H^5.C^6H^4.CH^2.CN$
Eb. 138° sous 20 mm.

Analyse : Substance : 0 gr. 1574 ; CO^2 : 0 gr. 4764 ;
 H^2O : 0 gr. 1097.

Calculé pour $C^{10}H^{11}N$; C % : 82,71 ; H % : 7,64 ;
N % : 9,65.

Trouvé : C % : 82,55 ; H % : 7,80 ; N % : 9,81.

PARA-PROPYLPHÉNYLACÉTONITRILE. $C^3H^7.C^6H^4.CH^2.CN$
Eb. 142° sous 17 mm.

Analyse : Substance : 0 gr. 1654 ; CO^2 : 0 gr. 5026 ;
 H^2O : 0 gr. 1234.

Calculé pour $C^{11}H^{13}N$; C % : 82,96 ; H % : 8,24 ;
N % : 8,80.

Trouvé : C % : 82,85 ; H % : 8,35 ; N % : 9,04.

PARA-BUTYLPHÉNYLACÉTONITRILE. $C^4H^9.C^6H^4.CH^2.CN$.
Eb. 147° sous 14 mm.

Analyse : Substance : 0 gr. 1536 ; CO^2 : 0 gr. 4670 ;
 H^2O : 0 gr. 1219.

Calculé pour $C^{12}H^{15}N$; C % : 83,18 ; H % : 8,73 ;
N % : 8,09.

Trouvé : C % 82,92 ; H % 8,88 ; N % : 8,20.

La partie la plus proche du visible de la courbe

d'absorption de ces nitriles occupe la même position que celle du paraxylène. La figure II représente les

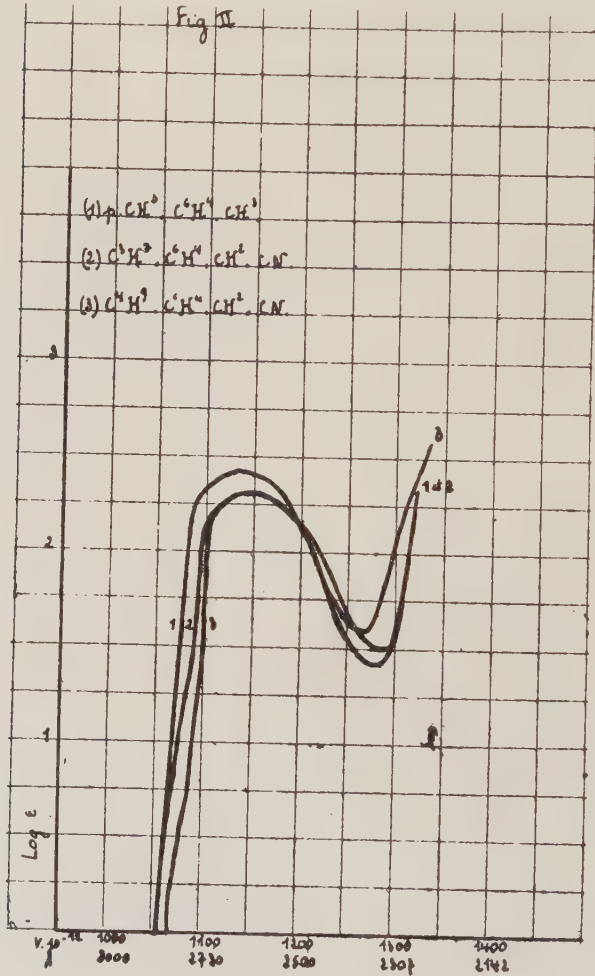


FIG. 2.

courbes du paraxylène (1), du parapropylphénylacéto-
nitrile (2), du parabutylphénylacétonitrile (3).

La position des bandes du cyanure de benzyle (courbe 1) est identique à celle du toluène (courbe 2) : figure III.

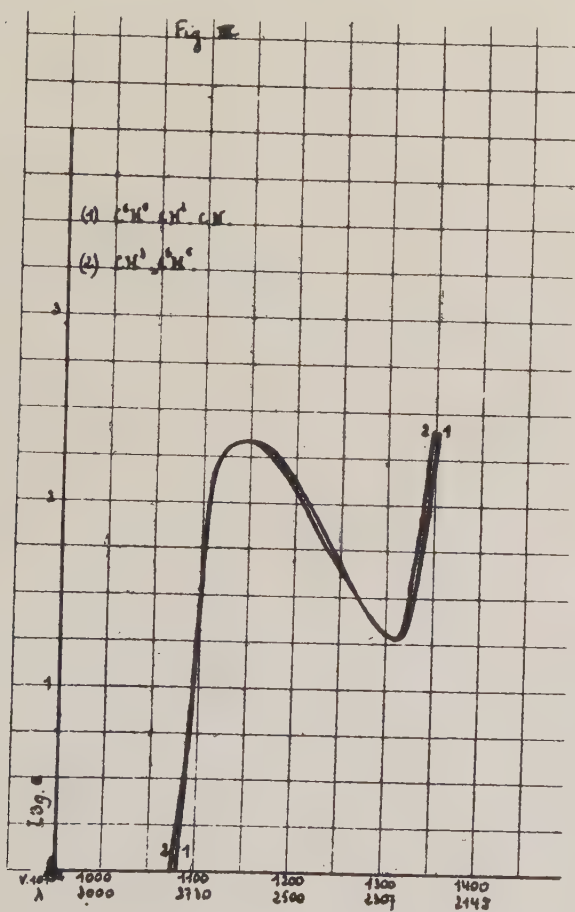


FIG. 3.

D. — Amides. R. $C^6H^4.CH^2.CONH^2$.

(R = H, CH^3 , C^2H^5 , C^3H^7 , C^4H^9 .)

Ces amides ont toutes été préparées par saponification au moyen d'acide sulfurique à 80-85 % des nitriles correspondants.

Dans un ballon de pyrex on met en poids dix parties d'acide sulfurique pour une partie de nitrile, on ajoute le nitrile et on chauffe au bain-marie pendant trois ou quatre heures. On verse sur de la glace, le produit cristallise, on essore, lave plusieurs fois à l'eau et on purifie l'amide par des cristallisations dans l'alcool ; le rendement est d'environ 80 %.

Ces amides sont des solides blancs, cristallisés en paillettes très légères. Elles sont très peu solubles dans l'éther, l'éther de pétrole, l'eau, le benzène et le chloroforme ; solubles dans l'alcool surtout à chaud.

Sauf en ce qui regarde les premiers termes, la phénylacétamide et la p-méthylphénylacétamide, aucune de ces substances n'avait, à notre connaissance, été signalée.

PHÉNYLACÉTAMIDE.

$C^6H^5.CH^2.CONH^2$. Fond à 155°.

PARA-MÉTHYLPHÉNYLACÉTAMIDE.

$CH^3.C^6H^4.CH^2.CONH^2$. Fond à 184°

PARA-ÉTHYLPHÉNYLACÉTAMIDE.

$C^2H^5.C^6H^4.CH^2.CONH^2$. Fond à 192°

Analyse : Substance : 0 gr. 1642 ; CO^2 : 0 gr. 4422 ;
 H^2O : 0 gr. 1118.

Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{13}\text{ON}$: C % : 73, 57 ; H % : 8,03 ;
 N % : 8,58.

Trouvé : C % : 73,45 ; H % : 8,10 ; N % : 8,70.

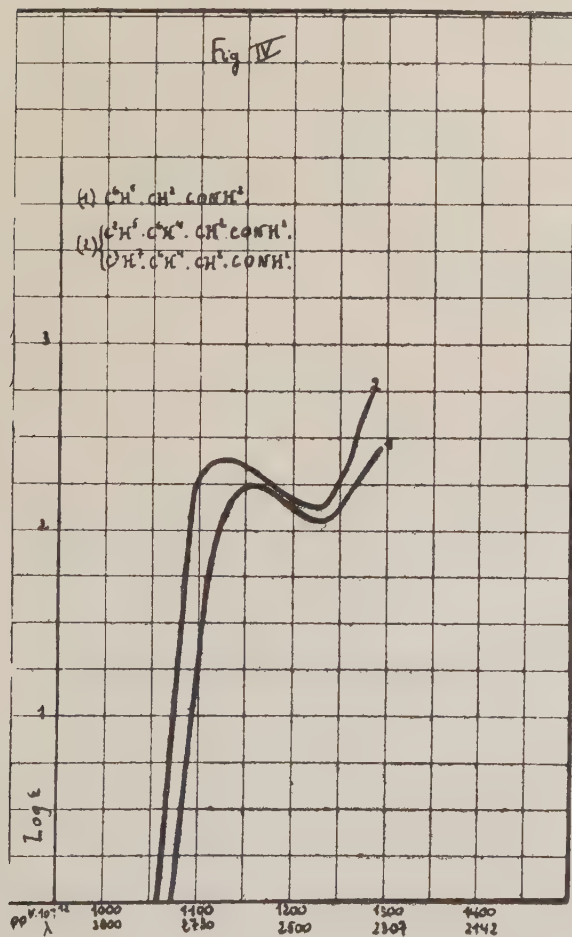


FIG. 4.

PARA-PROPYLPHÉNYLACÉTAMIDE.

C^3H^7 . C^6H^4 . $CH^2.CONH^2$. Fond à 172°

Analyse : Substance : 0 gr. 1703 ; CO^2 : 0 gr. 4633 ;
 H^2O : 0 gr. 1198.

Calculé pour $C^{11}H^{15}ON$; C % : 74, 52 ; H % : 8,54 ;
N % : 7,90.

Trouvé : C % : 74,20 ; H % : 8,70 ; N % : 8,04.

PARA-BUTYLPHÉNYLACÉTAMIDE.

C^4H^9 . C^6H^4 . $CH^2.CONH^2$. Fond à 162°

Analyse : Substance : 0 gr. 1630 ; CO^2 : 0 gr. 4499 ;
 H^2O : 0 gr. 1323.

Calculé pour $C^{12}H^{17}ON$; C % : 75,34 ; H % : 8,96 ;
N % : 7,33.

Trouvé : C % : 75,28 ; H % 9,08 ; N % : 7,50.

Dans la figure IV sont tracées les courbes d'absorption des amides : de la phénylacétamide (courbe 1) et des para-éthyl et propylphénylacétamide (courbe 2).

E. — **Acides.** $R.C^6H^4.CH^2.COOH$.

($R = CH^3, C^2H^5, C^3H^7, C^4H^9$.)

Ces acides ont été préparés en saponifiant par la potasse hydroalcoolique les amides ou les nitriles correspondants.

Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant on chauffe un mélange d'amide en solution dans l'alcool et de potasse hydroalcoolique, jusqu'à ce qu'une

goutte du mélange versée dans un peu d'eau ne donne plus de trouble blanc. On chasse alors l'alcool et précipite l'acide alcoylphénylacétique par l'acide chlorhydrique. On épuise à l'éther, lave l'éther à l'eau, sèche et distille. On recristallise l'acide dans l'éther de pétrole en refroidissant dans la glace.

Les acides cristallisent moins bien que les amides et on les obtient très difficilement à l'état pur, ils contiennent en effet de l'acide orthoalcoylphénylacétique qui passe à la distillation à la même température que l'acide paraalcoylphénylacétique, et empêche la cristallisation.

Ce sont des cristaux blancs solubles dans l'éther, l'éther de pétrole, l'alcool, le chloroforme, le benzène et le tétrachlorure de carbone.

J'ai préparé les acides suivants qui, en dehors du premier terme, n'avaient pas encore été signalés.

ACIDE PARA-MÉTHYLPHÉNYLACÉTIQUE.

$\text{CH}^3.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CH}^2.\text{COOH}$. Fond à 91°

ACIDE PARA-ÉTHYLPHÉNYLACÉTIQUE.

$\text{C}^2\text{H}^5.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CH}^2.\text{COOH}$.

Cet acide bout à 169° sous 17 mm. et fond à 94° .
L'analyse nous a donné les résultats suivants :

Substance : 0 gr. 1641 ; CO^2 : 0,4399 ; H^2O : 0 gr. 1095.

Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}^2$; C % : 73,13 ; H % : 7,37.

Trouvé : C % : 73,10 ; H % : 7,45.

ACIDE PARA-PROPYLPHÉNYLACÉTIQUE



Il bout à 173° sous 17 mm. et fond à 66-67°. L'analyse de ce produit a donné les résultats suivants :

Substance : 0 gr. 1514 ; CO² : 0 gr. 4107 ; H²O : 0 gr. 1084.

Calculé pour C¹¹H¹⁴O² ; C % : 74,11 ; H % : 7,92.

Trouvé : C % : 73,94 ; H % : 8,01.

ACIDE PARA-BUTYLPHÉNYLACÉTIQUE.



Cet acide bout à 178° sous 17 mm. et fond à 72-73°. Son analyse a donné les chiffres suivants :

Substance : 0 gr. 1603 ; CO² : 0 gr 4301 ; H²O : 0 gr. 1222.

Calculé pour C¹²H¹⁶O² ; C % : 74,95 ; H % : 8,39.

Trouvé : C % : 74,70 ; H % : 8,53.

Pour vérifier que le radical alcoyle est bien en position para, j'ai oxydé ces acides par le permanganate de potassium. J'ai chauffé l'acide avec du permanganate en solution dans l'eau jusqu'à décoloration de ce dernier. J'ai essoré le bioxyde de manganèse et dans la solution, j'ai précipité l'acide formé, au moyen d'acide chlorhydrique. J'ai obtenu de cette manière de l'acide téréphtalique



qui fond au-dessus de 300° et est insoluble dans les solvants.

J'ai tracé dans la figure V la courbe d'absorption de l'acide phénylacétique (courbe 1), celle de l'acide para-

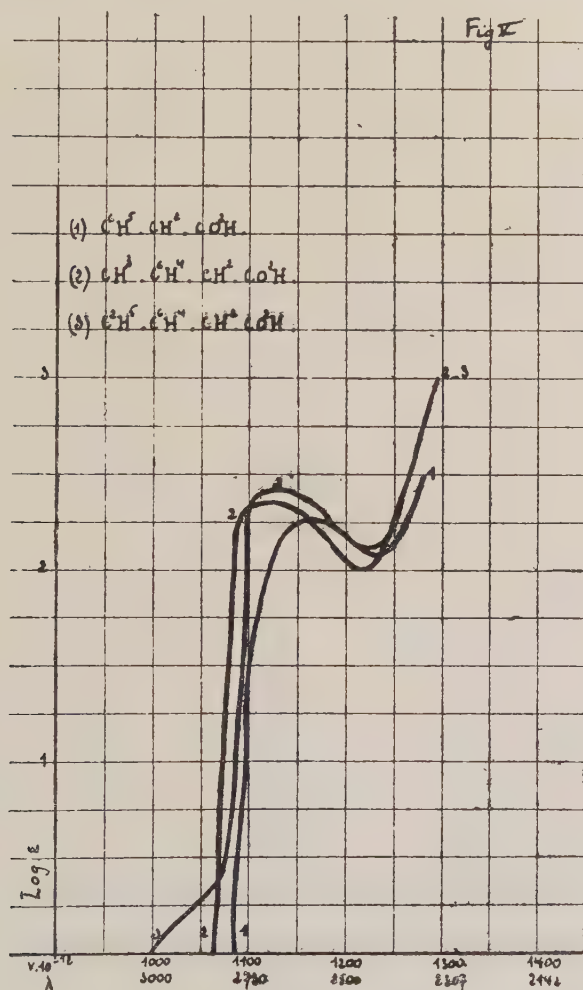


FIG. 5.

méthylphénylacétique (courbe 2) et celle de l'acide paraéthylphénylacétique (courbe 3).

CHAPITRE II

VITESSES DE RÉACTION

A. — Saponification des nitriles.

J'ai comparé la vitesse avec laquelle se saponifient ces différents nitriles.

La transformation des nitriles en acides par saponification se fait en deux stades.



Je ne pouvais songer à mesurer la vitesse du premier stade. J'ai seulement cherché, en me plaçant dans des conditions identiques (concentration, température, etc.), à déterminer, en fonction du temps, pour chaque nitrile étudié, *la quantité d'ammoniac qui se dégage au cours de la saponification.*

Le dispositif employé est le suivant : on chauffe dans un ballon à col rodé le nitrile avec une solution hydroalcoolique de soude (quantité de soude nécessaire pour transformer tout le nitrile en acide). Le ballon est surmonté d'un réfrigérant rodé également, terminé, par un tube coudé et muni d'une ampoule dont la pointe plonge dans un becher. On met dans celui-ci 5 centi-

mètres cubes d'une solution titrée d'acide sulfurique, quantité insuffisante pour neutraliser tout l'ammoniac qui se dégage dans la réaction; on prend comme indicateur coloré du méthylorange et, à chaque changement de coloration de l'indicateur, on note l'heure du virage et on ajoute dans le becher 5 centimètres cubes d'acide sulfurique. J'ai opéré sur 5 grammes de substance, j'ai répété trois fois cette opération sur chacun des corps étudiés et les chiffres donnés correspondent à la moyenne des résultats obtenus.

Cette manière de procéder présente des inconvénients : à la fin de l'opération il reste de l'ammoniac non seulement dans tout l'appareil mais aussi en solution dans le mélange. Mais comme d'une part les quantités non dosées sont relativement semblables, puisque l'on se trouve pour toutes les opérations dans des conditions identiques (volume des récipients, concentration des produits en présence, température, etc..) et comme d'autre part je cherchais surtout à comparer les vitesses de réaction sans faire de mesures absolues, je n'ai pas tenu compte de ces erreurs d'expérience.

J'ai observé que le cyanure de benzyle se saponifie un peu plus rapidement que ses homologues supérieurs.

Les paraméthyl, paraéthyl, parapropyl, parabutyl-phénylacétonitriles ont des différences de vitesse de saponification qui sont sensiblement de l'ordre des erreurs d'expérience.

Les écarts observés pour les vitesses de réaction entre les trois mesures faites pour un même nitrile sont à

peu près du même ordre de grandeur que ceux observés entre les différents nitriles.

I. — SAPONIFICATION DU CYANURE DE BENZYLE.

NH^3 dégagé	Vol. de SO^4H^2 (2g3 au l.) neutralisé	Durée de chauffe
5,5 %	5 cm^3	32'
11	10	38'
16,5	15	42'
22	20	48'
33	30	1 h. 6'
44	40	1 h. 38'
55	50	2 h. 33'
66	60	4 h. 58'
70	66,5	6 h. 25'
70	66,5	8 h.

II. — SAPONIFICATION
DU PARAMÉTHYLPHÉNYLACÉTONITRILE.

NH^3 dégagé	Vol. de SO^4H^2 (2g56) neutralisé	Durée de chauffe
5,5 %	5 cm^3	56'
10	10	1 h. 20'
16,5	15	1 h. 34'
22	20	1 h. 54'
33	30	2 h. 48'
44	40	4 h. 16'
55	50	7 h. 30'
55	50	8 h.

III. — SAPONIFICATION
DU PARAÉTHYLPHÉNYLACÉTONITRILE.

NH ³ dégagé	Vol. de SO ⁴ H ² (2g ⁸⁴) neutralisé	Durée de chauffe
5,5 %	5 cm ³	58'
11	10	1 h. 20'
16,5	15	1 h. 30'
22	20	1 h. 42'
33	30	2 h. 20'
44	40	3 h. 20'
55	50	5 h. 10'
60	54,5	7 h. 20'
60	54,5	8 h.

IV. — SAPONIFICATION
DU PARAPROPYLPHÉNYLACÉTONITRILE.

NH ³ dégagé	Vol. de SO ⁴ H ² (3g ¹¹) neutralisé	Durée de chauffe
5,5 %	5 cm ³	1 h. 4'
11	10	1 h. 21'
16,5	15	1 h. 38'
22	20	2 h. 4'
33	30	3 h.
44	40	4 h. 36'
52	47,3	7 h. 20'
52	47,3	8 h.

V. — SAPONIFICATION
DU PARABUTYLPHÉNYLACÉTONITRILE.

NH ³ dégagé	SO ⁴ H ² (3g39) neutralisé	Durée de chauffe
5,5 %	5 cm ³	56'
11	10	1 h. 18'
16,5	15	1 h. 25'
22	20	1 h. 36'
33	30	2 h. 8'
44	40	2 h. 52'
55	50	4 h. 40'
60	54,5	7 h.
60	54,5	8 h.

J'ai résumé les résultats de ces déterminations dans le graphique suivant (fig. VI). En abscisses se trouvent indiqués les temps de chauffe et en ordonnées les proportions d'NH³ dégagé, c'est-à-dire les proportions de nitrile saponifié.

B. Saponification des amides.

Cette même méthode a été appliquée à la détermination des vitesses de saponification de quelques amides correspondant aux nitriles précédents.

Nous observons que, comme dans le cas des nitriles, le premier terme se saponifie plus rapidement que les termes suivants et que la réactivité de ces derniers vis-à-vis de l'acide sulfurique est du même ordre de grandeur, compte tenu des erreurs d'expérience.

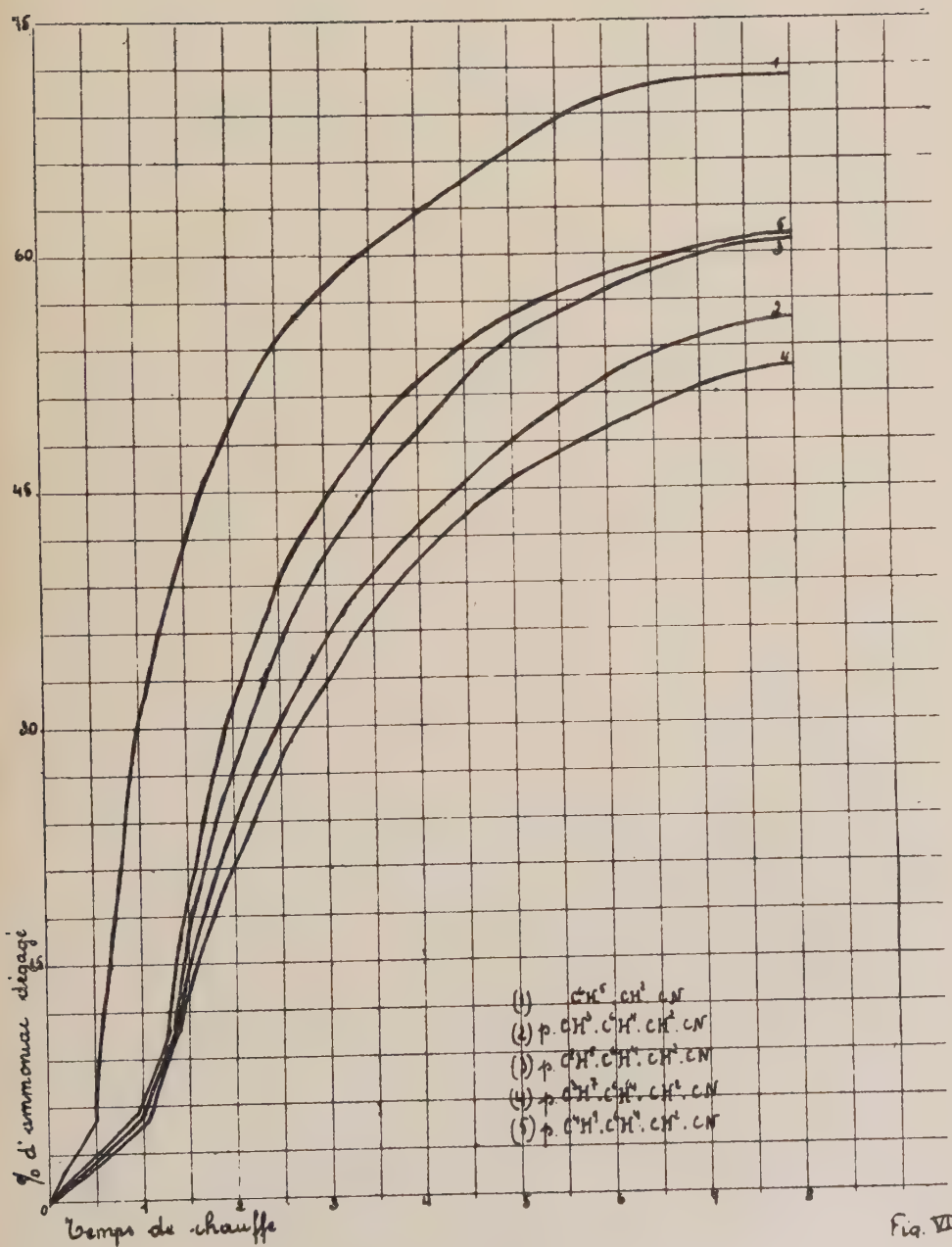


FIG. 6.

Fig. VI

Le graphique VII résume les vitesses de saponification des amides.

En abscisses sont portés les temps de chauffe et en ordonnées les proportions d'amide saponifiée.

I. — SAPONIFICATION DE LA PHÉNYLACÉTAMIDE.

Amide saponifiée —	Vol. de SO^4H^2 (2g79 au l.) neutralisé —	Durée de chauffe —
7,7 %	5 cm^3	22'
15,4	10	26'
23,1	15	38'
30,8	20	56'
38,5	25	1 h. 18'
46,7	30	2 h. 8'
54,4	35	3 h. 32'
62,1	40	6 h. 10'
64	41,2	8 h.

II. — SAPONIFICATION DE LA PARAÉTHYLPHÉNYLACÉTAMIDE.

Amide saponifiée —	Vol. SO^4H^2 (3g37) neutralisé —	Durée de chauffe —
7,7 %	5 cm^3	56'
15,4	10	1 h. 12'
23,1	15	1 h. 44'
30,8	20	2 h. 28'
38,5	25	3 h. 28'
46,7	30	4 h. 52'
54,4	35	7 h. 41'
54,4	35	8 h.

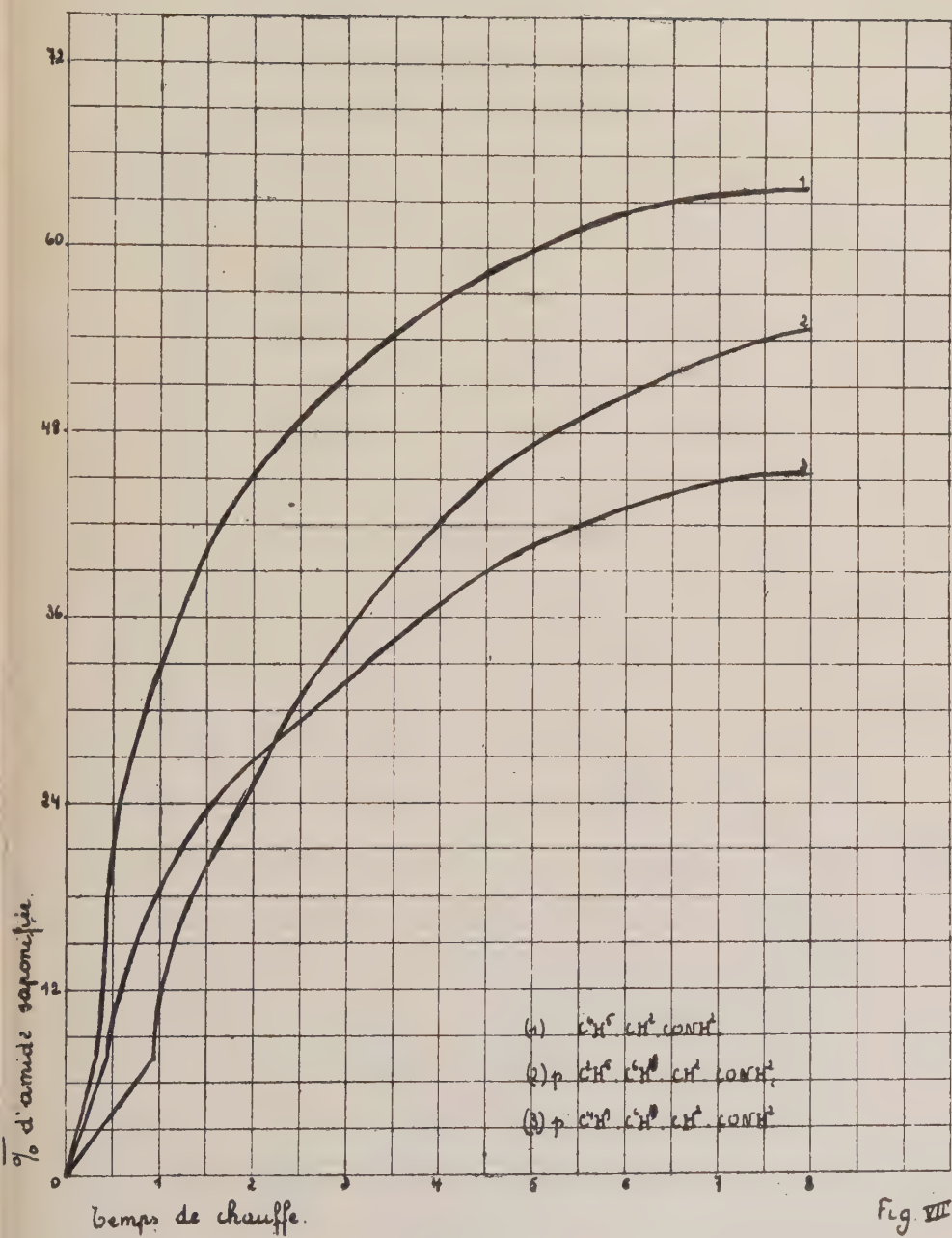


FIG. 7.

Fig. VII

III. — SAPONIFICATION DE LA PARABUTYLPHÉNYLACÉTAMIDE.

Amide saponifiée	Vol. SO^4H^2 (3g87) neutralisé	Durée de chauffe
7,7 %	5 cm^3	26'
15,4	10	44'
23,1	15	1 h. 26'
30,8	20	2 h. 45'
38,5	25	4 h. 20'
45	30	7 h. 6'
45,6	30	8 h.

C. — Éthérification des acides.

La méthode adoptée pour l'éthérification est la suivante : on fait une solution de l'acide dans l'alcool absolu telle que 5 cm^3 de cette solution tiennent en dissolution un millième de molécule-gramme d'acide. On introduit dans des ampoules 5 cm^3 de cette solution et on scelle les ampoules. On utilise pour doser la solution d'acide une solution titrée de soude à 1/20 normale avec de la phtaléine du phénol comme indicateur. On dose le contenu d'une des ampoules et on chauffe les autres dans une capsule contenant de l'eau bouillante. On chauffe pendant plusieurs jours, on enlève une ampoule toutes les dix heures, on la refroidit et on dose l'acide non éthérifié.

Des mesures ont été faites sur l'acide phénylacétique, l'acide méthylphénylacétique et l'acide éthylphénylacétique.

Je n'ai constaté aucune différence sensible dans les vitesses d'éthérification de ces divers acides.

La vitesse d'éthérification de l'acide phénylacétique est légèrement plus grande que celles des homologues supérieurs, mais la différence est faible et presque de l'ordre des erreurs d'expérience.

A. — ETHÉRIFICATION DE L'ACIDE PHÉNYLACÉTIQUE.

Durée de chauffe	Vol. de NaOH, à 4g4 au l.	Poids d'acide	Ac. éthérifié
—	8,5 cm ³	0 gr. 1271	—
10 h.	8,1	0 gr. 1212	4,6 %
20	7,7	0 gr. 1152	9,3
30	7,35	0 gr. 1100	13,4
40	7,05	0 gr. 1055	17,1
50	6,75	0 gr. 1017	20,6
60	6,45	0 gr. 0957	24

B. — ETHÉRIFICATION
DE L'ACIDE MÉTHYLPHÉNYLACÉTIQUE.

Durée de chauffe	Vol. de NaOH (4g4)	Poids d'acide	Ac. éthérifié
—	8,5 cm ³	0 gr. 1402	— %
10 h.	8,15	0 gr. 1345	4,1
20	7,8	0 gr. 1287	8,2
30	7,4	0 gr. 1213	12,8
40	7,1	0 gr. 1153	16,4
50	6,8	0 gr. 1138	19,9
60	6,5	0 gr. 1089	23,4

C. — ETHÉRIFICATION
DE L'ACIDE ÉTHYLPHÉNYLACÉTIQUE.

Durée de chauffe	Vol. de NaOH (4g4)	Poids d'acide	Ac. Ethérifié
—	8,95 cm ³	0 gr. 1578	—%
10 h.	8,4	0 gr. 1515	4,2
20	8	0 gr. 1443	8,5
30	7,6	0 gr. 1378	13
40	7,3	0 gr. 1299	16,5
50	7,	0 gr. 1245	19,9
60	6,7	0 gr. 1209	23,4

La figure VIII donne les vitesses d'éthérification des acides. En abscisses sont indiqués les temps de chauffe et en ordonnées les proportions d'acide éthérifié.

**Saponification de la phénylacétanilide
et de la paraméthylphénylacétanilide.**

Pour comparer entre elles, par une autre méthode les vitesses de réaction des acides phénylacétique et méthylphénylacétique, j'ai préparé leurs anilides et j'ai mesuré leur vitesse de saponification.

Chacun de ces acides a été transformé à l'aide du chlorure de thionyle en chlorure d'acide et ce dernier, traité par l'aniline, nous a donné l'anilide.

La saponification est faite par la potasse alcoolique, titrant 5, 6 grammes au litre. Les ampoules contenaient environ 1/1.000 de moléculegramme d'anilide dissout dans 5 cm³ de potasse exactement titrée. On dose, par de l'acide sulfurique 1/20 normal en présence de phtaléine, la potasse qui n'a pas été employée pour la saponification.

La vitesse de saponification est plus grande pour l'anilide phénylacétique que pour l'anilide méthylphénylacétique, la concentration de la potasse alcoolique étant la même dans les deux opérations.

1° Saponification de la phénylacétanilide.

Durée de chauffe	Vol. de SO^4H^2 (2g.74 au litre)	Poids de KOH	Anil. saponifiée
—	5,1 cm^3	0 gr. 0285	— %
4 h.	4,45	0 gr. 0250	12,3
8	4,1	0 gr. 0229	19,8
12	3,8	0 gr. 0213	25,2
16	3,5	0 gr. 0200	29,7
20	3,25	0 gr. 0182	36
24	3,05	0 gr. 0170	41
28	2,85	0 gr. 0160	43,8
32	2,7	0 gr. 0153	46,3
36	2,6	0 gr. 0147	48,6
40	2,5	0 gr. 0141	50,6

2° Saponification de la méthylphénylacétanilide.

Durée de chauffe	Vol. de SO^4H^2 (2g74)	Poids de KOH	Anil. saponifiée
—	4,8 cm^3	0 gr. 0269	— %
4 h.	4,5	0 gr. 0252	6,3
8	4,2	0 gr. 0235	12,6
12	4	0 gr. 0224	16,7
16	3,8	0 gr. 0213	20,8
20	3,6	0 gr. 0200	25
24	3,4	0 gr. 0190	29,3
28	3,2	0 gr. 0179	33,4
32	3	0 gr. 0168	37,5
36	2,9	0 gr. 0162	39,7
40	2,8	0 gr. 0157	41,6

Figure IX. Vitesses de saponification des anilides.

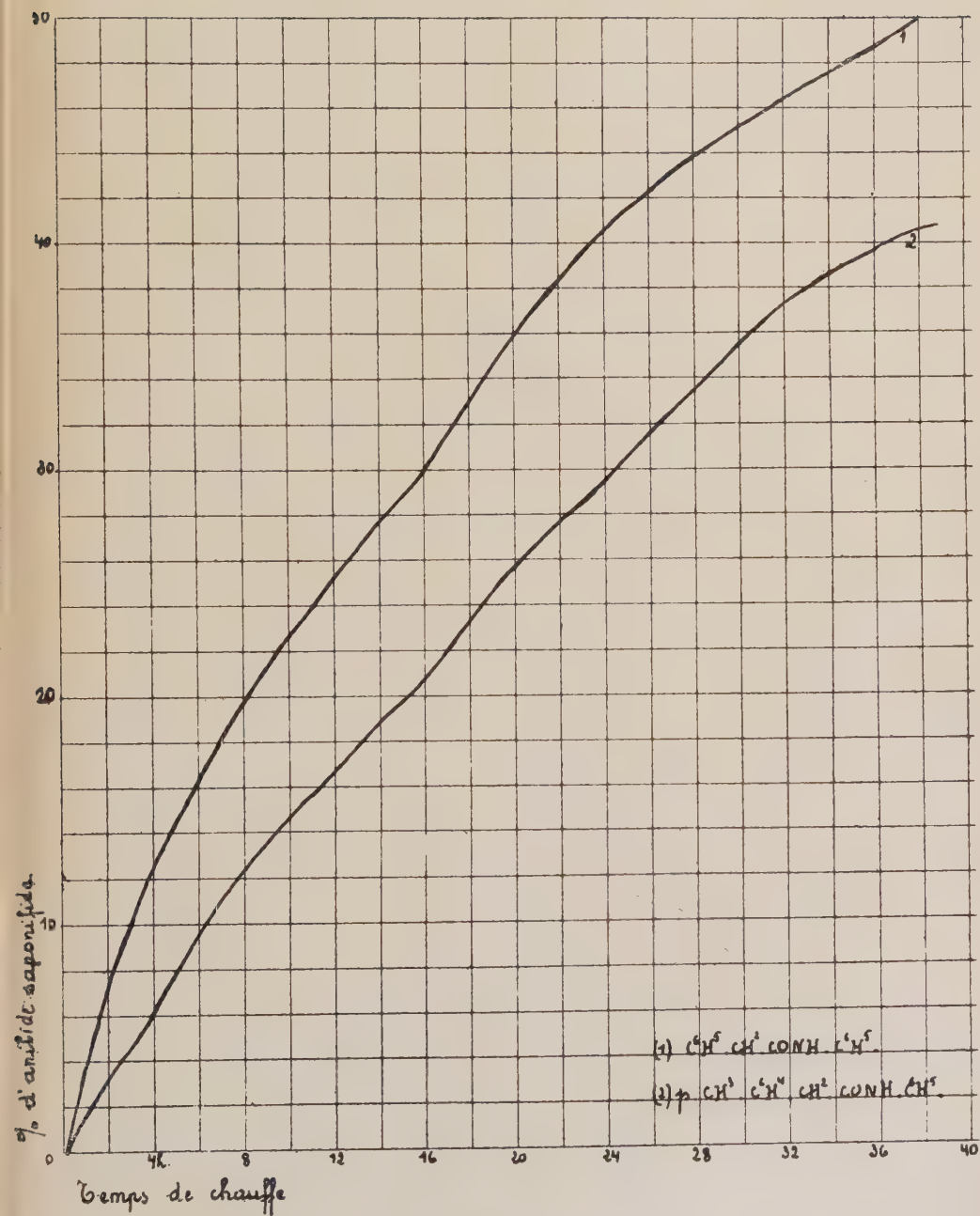


FIG. 9.

CHAPITRE III

Étude du cyanure de benzyle.

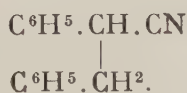
Afin de déceler si possible la présence dans les solutions de cyanure de benzyle d'une forme tautomère de ce dernier, nous avons étudié l'action des organomagnésiens et de l'amidure de sodium sur ce nitrile.

Déjà en 1922, Rondou (1) avait étudié l'action de $\text{CH}^3.\text{MgBr.}$ sur $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}^2.\text{CN.}$ Il conclut de son travail que le magnésien agit sur le cyanure de benzyle comme agent de polymérisation. Il opère sur une molécule de bromure de méthylmagnésium et une molécule de cyanure de benzyle et obtient environ 80 % de produit brut, dont à peu près 20 % de nitrile initial, 3 % seulement de cétone $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH}^2.\text{CO.}\text{CH}^3.$, 50 % de dimère et 10 % de trimère. Il admet qu'il existe pour les nitriles une forme pseudo-acide $\text{C}^6\text{H}^5.\text{CH} = \text{C} = \text{NH}$ qui, avec le magnésien donne un complexe azoto-bromomagnésien $\text{CH}^5.\text{CH} = \text{C} = \text{NMgBr}$ qui se polymérise facilement.

Nous avons pensé pouvoir élucider la formule que

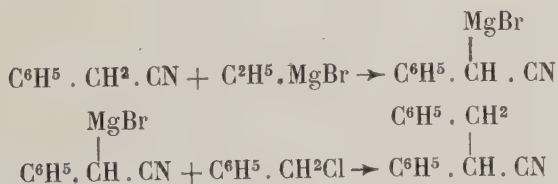
(1) *Bul. Soc. Chim. belge* (1922), t. 31, p. 231.

l'on doit attribuer au magnésien en opérant de la façon suivante. Nous avons fait agir sur une molécule de cyanure de benzyle une molécule et un quart de bromure d'éthylmagnésium au sein d'éther : il s'est produit un dégagement gazeux (mélange d'éthylène et d'éthane). Nous avons remplacé l'éther par le toluène, chauffé pendant plusieurs heures puis introduit goutte à goutte du chlorure de benzyle. Nous avons obtenu ainsi 8 % de α -benzylphénylacétonitrile, qui fond à 57°

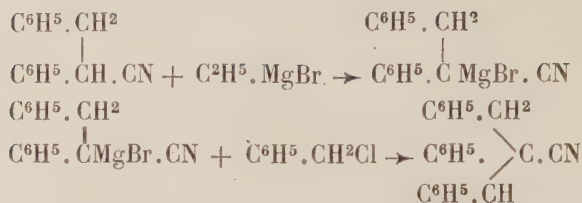


le reste étant constitué par des produits de queue (dimère, trimère que nous n'avons pas étudiés).

Nous pouvons donc admettre après cela que, tout au moins en partie, il se fait un complexe magnésien dans lequel le magnésium est fixé sur l'atome de carbone méthylénique. Un hydrogène s'élimine avec le radical du magnésien et lors de l'addition du chlorure de benzyle MgBr et Cl s'éliminent :



Nous avons fait un autre essai en employant deux molécules de $\text{C}^2\text{H}^5.\text{MgBr}$ pour une molécule de cyanure de benzyle ; dans cette opération nous avons obtenu de 3 à 4 % de α -dibenzylphénylacétonitrile qui fond à 86°.



Ne pouvant, par l'action du magnésium, mettre en évidence la présence d'une forme tautomère pour le cyanure de benzyle, nous avons étudié l'action de l'amidure de sodium et d'un halogénure d'alcoyle sur cette substance.

Nous avons fait agir, sur une molécule de cyanure de benzyle optiquement pur, une molécule d'amidure de sodium en présence d'éther anhydre. Nous avons chauffé jusqu'à cessation de dégagement d'ammoniac, puis ajouté une molécule d'iodure de méthyle. Après le traitement habituel, nous avons obtenu un produit distillant à la température de l' α -méthylphénylacétonitrile; l'étude spectrale de ce produit a révélé la présence d'une substance possédant des bandes qui ne peuvent s'expliquer que si celle-ci possède un groupe non saturé fixé directement sur le noyau aromatique.

Par oxydation de ce mélange au moyen de l'acide chromique en solution acétique, on obtient d'une part le méthylcyanure de benzyle non transformé et d'autre part une faible quantité de méthylphénylcétone caractérisée par sa semi-carbazone fondant à 201°.

Nous avons effectué la même réaction mais en employant le bromure d'éthyle. Nous avons obtenu par oxydation chromique de l'éthylphénylcétone caractérisée par sa semi-carbazone fondant à 182°.

D'après cela il semble donc que le dérivé sodé existe sous les deux formes tautomères :

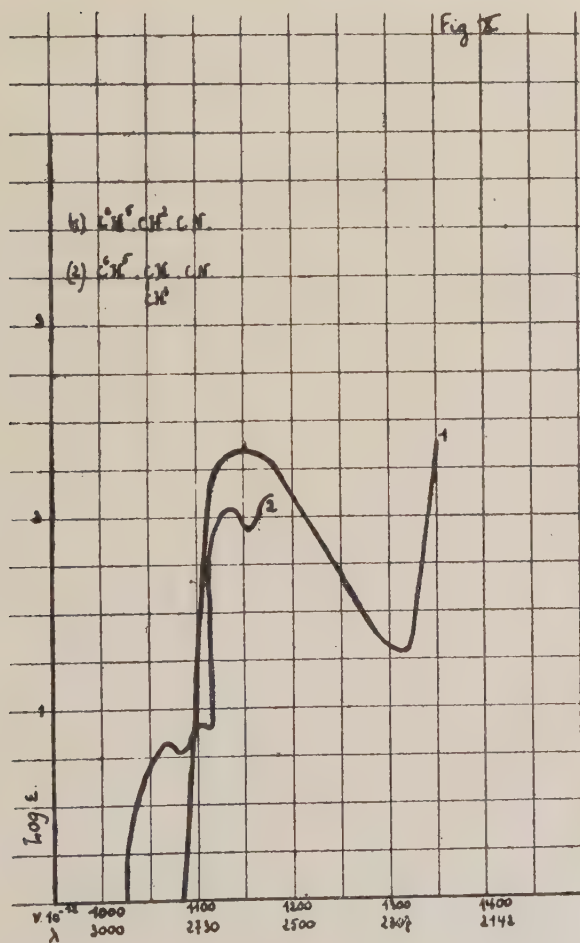
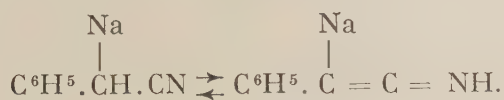
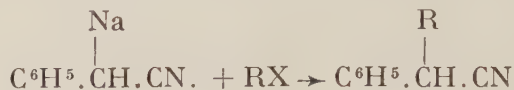


FIG. 10.

La première forme réagissant sur l'halogénure d'alcoyle pour conduire à l'alcoylcyanure de benzyle :



La seconde forme donnant le dérivé iminé, qui par oxydation fournit l'alcoylphénylcétone :



La figure X contient la courbe d'absorption du cyanure de benzyle pur (courbe 1) et celle du produit de l'action du bromure d'éthyle sur le dérivé sodé, au moyen de l'amidure de sodium (courbe 2).

CONCLUSION

Nous avons étudié au cours de ce travail l'absorption dans l'ultra-violet et la réactivité chimique de certaines séries de dérivés benzéniques de formule $R.C^6H^5$. et $R.C^6H^4.CH^2.A$ (R étant un radical alcoyle : CH^3 , C^2H^5 , C^3H^7 , C^4H^9 , C^9H^{19} et A étant un atome de chlore, un carboxyle, une fonction amide, une fonction nitrile).

Nous avons constaté que, pour une même série, l'absorption et la réactivité chimique de chacun des termes vis-à-vis d'un réactif donné ne dépend pas de la longueur de la chaîne du radical R, mais change en général de façon très notable si l'on compare deux séries, l'une contenant le radical C^6H^5 et l'autre le radical $R.C^6H^4$.

La substitution d'un radical alcoyle sur le noyau benzénique a pour effet, tantôt d'augmenter la réactivité de la molécule, tantôt de la diminuer (c'est le cas le plus fréquent). C'est ainsi que la formation de chlorure de benzyle par action du chlorméthyl-oxy-éthyle sur le benzène se fait avec 10 % de rendement, alors que si l'on effectue cette réaction dans les mêmes conditions avec un alcoylbenzène les rendements sont de 30 à 35 % en paraalcoylcyanure de benzyle.

Par contre, on observe que les vitesses de saponification des paraalcoylphénylacétonitriles $R.C^6H^4.CH^2.CN$ des paraalcoylphénylacétamides $R.C^6H^4.CH^2.CONH^2$, de la p. méthylphénylacétanilide sont plus faibles que respectivement les vitesses de saponification du phénylacétonitrile $C^6H^5.CH^2.CN$, de la phénylacétamide $C^6H^5.CH^2.CONH^2$, de la phénylacétanilide mesurées dans les mêmes conditions.

La même constatation a été faite du point de vue spectral. Les composés $C^6H^5.CH^2.A$ ont des spectres différents de ceux des composés $R.C^6H^4.CH^2.A$ qui sont pratiquement analogues entre eux.

* * *

Au cours de ce travail, j'ai préparé les substances suivantes qui à ma connaissance n'avaient pas encore été signalées :

Para-éthylphénylacétonitrile ;
Para-propylphénylacétonitrile ;
Para-butylphénylacétonitrile ;
Para-éthylphénylacétamide ;
Para-propylphénylacétamide ;
Para-butylphénylacétamide ;
Acide para-éthylphénylacétique ;
Acide para-propylphénylacétique ;
Acide para-butylphénylacétique ;
Para-diéthyl-diphénylméthane.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Oxydation et sulfuration du Fluor.

Vu et approuvé :

Paris, le 16 juin 1933.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

le Recteur de l'Académie de Paris.

CHARLÉTY.

